

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 195 15 270 A 1

51 Int. Cl. 8:
H 01 J 49/40
G 01 N 27/62

21 Aktenzeichen: 195 15 270.0
22 Anmeldetag: 26. 4. 95
43 Offenlegungstag: 7. 11. 96

DE 195 15 270 A 1

71 Anmelder:
Bruker Saxonla Analytik GmbH, 04318 Leipzig, DE

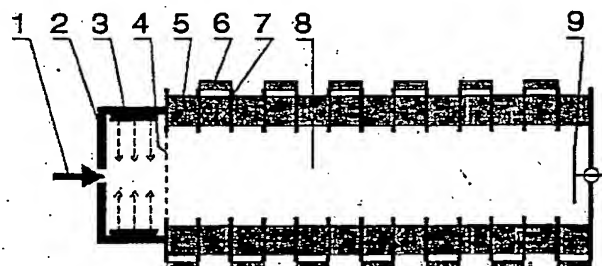
72 Erfinder:
Franzen, Jochen, 28359 Bremen, DE

56 Entgegenhaltungen:
US 53 31 158 A
»Rev. Sci. Instrum.« 60 (1989) 720-729;
»Anal. Chem.« 58 (1986) 890-894;
»Anal. Chem.« 57 (1985) 402-406;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Messung von Ionenmobilitätsspektren

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Messung der Mobilitätsspektren von Ionen mit Ionenmobilitätsspektrometern (IMS).
Die Erfindung besteht darin, dem an sich kontinuierlichen Ionenfluß einer IMS-Ionenquelle, der aus verschiedenen Ionensorten mit verschiedenen Mobilitäten besteht, durch einen sehr schnellen Ionenfluß-Schalter eine zeitliche Schaltsignatur mit etwa 50% Ionendurchlaß einzuprägen, die sich für die verschiedenen Ionensorten wegen der verschiedenen Geschwindigkeiten während der Laufzeit in verschiedener Weise gegeneinander verschiebt. Aus dem quasikontinuierlich aufgenommenen Ionenstromsignal am Ende der Laufstrecke des Ionenmobilitätsspektrometers kann die Zusammensetzung der Ionensorten nach Mobilität und Intensität durch Decodierung der Schaltsignatur wieder gewonnen werden. Dabei kann gleichzeitig eine Verbesserung der Auflösung durch Entfaltung der Diffusionsverbreiterung erreicht werden. Das Verfahren besitzt einen hohen Nutzungsgrad für die zugeführte Substanz und für die Ionen des Ionenflusses.



DE 195 15 270 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Messung der Mobilitätsspektren von Ionen mit Ionenmobilitätsspektrometern (IMS).

Die Erfindung besteht darin, dem an sich kontinuierlichen Ionenfluß einer IMS-Ionenquelle, der aus verschiedenen Ionensorten mit verschiedenen Mobilitäten besteht, durch einen sehr schnellen Ionenfluß-Schalter eine zeitliche Schaltsignatur mit etwa 50% Ionendurchlaß einzuprägen, die sich für die verschiedenen Ionensorten wegen der verschiedenen Geschwindigkeiten während der Laufzeit in verschiedener Weise gegeneinander verschiebt. Aus dem quasikontinuierlich aufgenommenen Ionenstromsignal am Ende der Laufstrecke des Ionenmobilitätsspektrometers kann die Zusammensetzung der Ionensorten nach Mobilität und Intensität durch Decodierung der Schaltsignatur wieder gewonnen werden. Dabei kann gleichzeitig eine Verbesserung der Auflösung durch Entfaltung der Diffusionsverbreiterung erreicht werden. Das Verfahren besitzt einen hohen Nutzungsgrad für die zugeführte Substanz und für die Ionen des Ionenflusses.

Bisheriger Stand der Technik

Ionenmobilitätsspektrometer werden normalerweise mit sehr kurzen Ionenstimpulsen betrieben. Die Ionen werden in einer Ionenquelle kontinuierlich erzeugt und dann von einem Schaltgitter während einer sehr kleinen Zeitspanne in die Driftstrecke des Spektrometers eingelassen. Die Zeitspannen für den Durchlaß betragen für gewöhnlich 100 bis 300 Mikrosekunden, die Aufnahme des Spektrums erstreckt sich über 30 bis 50 Millisekunden.

Die durch das Gitter durchgelassenen Ionen werden dann von einem axial ausgerichteten elektrischen Feld durch die Driftstrecke gezogen, wobei ihre Geschwindigkeit, aus der die Mobilität berechnet werden kann, von der Ionengröße und von Formfaktoren abhängt. Am Ende der Driftstrecke wird der ankommende Ionenstrom an einem Ionendetektor quasikontinuierlich gemessen, digitalisiert und gespeichert. Eine Auswertung des Spektrums gibt Auskunft über die Geschwindigkeiten der beteiligten Ionen und damit Hinweise auf beteiligte Substanzen. Das Verfahren ist für bestimmte Substanzgruppen außerordentlich empfindlich und wird daher hauptsächlich für die Messungen von Schadstoffen in Luft eingesetzt, beispielsweise für die Überwachung von Chemie-Laboratorien, für die kontinuierliche Überwachung von Filtern, für die Steuerung von Trocknungsprozessen, für Abluftüberwachung, und dergleichen mehr.

Alle Ionen gleicher Ladung unterliegen der gleichen Zugkraft durch das elektrische Feld, die sich aber für Ionen verschiedener Querschnitte in unterschiedlichen Driftgeschwindigkeiten manifestiert, wobei die Querschnitte im wesentlichen von den Massen, zum geringeren Teil von den speziellen Formen der Moleküle abhängen. Die Messung der Driftgeschwindigkeit in einem Ionenmobilitätsspektrometer kann daher zu einer groben Bestimmung der Massen verwendet werden. Sind Ionen unterschiedlicher Ladung vorhanden, so führt die Driftgeschwindigkeit zur Bestimmung der Masse-zu-Ladungsverhältnisse. Der Schaltprozeß des Gitters dient als Startpuls für die Messung der Driftgeschwindigkeit. Durch die Diffusion der Ionen in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung wird während der Drift ein Diffu-

sionsprofil erzeugt. Es ergibt sich dadurch eine etwa Gaußförmige Glockenkurve für die Ionensignale. Die Driftgeschwindigkeit wird aus der gemessenen Driftzeit im Zentrum der Glockenkurve und der bekannten Länge der Driftstrecke im Driftrohr des Spektrometers bestimmt.

Die Erzeugung der Ionen findet meist durch Betastrahler, beispielsweise Ni^{63} , statt. Aber auch Corona-Entladungen und UV-Lampen sind für diesen Zweck benutzt worden.

Bei einer üblichen Wiederholrate der Spektrenmessungen von 25 Spektren pro Sekunde, und einer Ionendurchlaßzeit von 200 Mikrosekunden ist der Nutzungsgrad der Ionen einer gasförmig zugeführten Substanz nur 0,5%. Die restlichen Ionen werden entladen, was vorwiegend im Schaltgitter passiert, und sind für den Meßprozeß verloren.

F. J. Knorr et al. (Anal. Chem. 1985, 57, 402) haben ein Verfahren beschrieben, das mit einem axialen Ionenstrahl arbeitet, der durch zwei Sperrgitter moduliert wird. Das erste Sperrgitter ist direkt hinter der Ionenquelle angeordnet, das zweite direkt vor dem Ionendetektor. Durch eine synchrone Modulation der beiden Gitter wird ein Interferenzwert des Ionenstrahls erzeugt, wobei einige Ionensorten passieren können, während andere durch die Interferenz ihrer Driftzeit mit den Phasen der Gitterspannungen zurückgehalten werden. Wird die Modulationsfrequenz verändert, so kann ein Interferenzspektrum aufgenommen werden, das mit Hilfe der Fourier-Analyse in ein Mobilitätsspektrum zurücktransformiert werden kann. Das Verfahren, das von den Autoren als "Fourier Transform Ion Mobility Spectrometry" bezeichnet wurde, bietet einen theoretischen Nutzungsgrad der Ionen von 25%. Die Erwartungen an dieses Verfahren wurden allerdings in bezug auf die Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses enttäuscht, das Verfahren hat sich nicht durchgesetzt und wird heute unseres Wissens nicht mehr angewandt. Es wird aber hier wegen seiner prinzipiellen Ähnlichkeit mit dem Verfahren dieser Erfindung angeführt.

Aufgabe der Erfindung

Es ist ein Verfahren zu finden, mit dem Ionen aus einem quasikontinuierlichen Ionenangebot in einem Ionenmobilitätsspektrometer mit höherem Nutzungsgrad als bisher ausgenutzt und zu einer empfindlicheren Messung des Mobilitätsspektrums verwendet werden können.

Erfindungsgedanke

Es ist der Grundgedanke der Erfindung, der Drift der Ionen durch am Anfang der Driftstrecke bereits vorhandene schnelle Schaltelemente eine schnelle zeitliche Codierung einzuprägen, die jede Ionensorte des Ionenflusses in der Driftstrecke in gleicher Weise betrifft, und im statistischen Mittel 50% aller Ionen durchläßt. Die Codierung ist im wesentlichen binär, sie erfolgt durch Sperren oder Durchlassen des Ionenflusses in zeitlichen Intervallen. Die zeitlichen Intervalle und die Pausen dazwischen sind dabei vorzugsweise unregelmäßig lang, um ein charakteristisches Muster zu erzeugen. Eine solche Codierung ist in anderen Bereichen der Spektroskopie (meist als feststehendes Muster für einen Spalt) als "Hadamard-Muster" bekannt geworden. Die Codierungen der einzelnen Ionensorten verschieben sich wegen der verschiedenen Driftgeschwindigkeiten während der

Drift der Ionen durch das Driftrohr des Mobilitätsspektrometers zueinander, so daß am Ionendetektor ein kompliziert erscheinendes Signalmuster des Ionenstroms entsteht. Es tritt eine Faltung des Codierungsmusters mit dem Mobilitätsspektrum und eine weitere Faltung mit dem Diffusionsprofil auf. Das Diffusionsprofil sieht einer Gaußschen Glockenkurve ähnlich, sie wird während der Drift durch die Diffusion der Ionen in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung erzeugt. Der Ionenstrom wird am Ende der Driftstrecke in seiner zeitlichen Abfolge gemessen, digitalisiert, und gespeichert. Dieses gespeicherte Signalmuster kann dann mit üblichen mathematischen Mitteln decodiert werden, wobei man das Mobilitätsspektrum der Ionen erhält. Sind die Intervalle des Sperrens und des Durchlassens in der Summe gleich lang, so ergibt sich ein Nutzungsgrad des Ionenstroms von 50%.

Die Güte der mathematischen Transformationen zur Decodierung ist stark vom Rauschen des Signals abhängig. Es ist daher ein weiterer Grundgedanke der Erfindung, das Rauschen des Ionenstromsignals durch Summierung zu verringern. Diese Summierung verlangt zunächst eine strenge Periodizität im Codierungsmuster der Schaltzeiten, wobei die Periodenlänge mindestens gleich der Driftzeit der langsamsten Ionen im Spektrum sein muß. Die Summierung erfolgt dann zyklisch über aufeinanderfolgende Teilstücke des Ionenstromsignals, die jeweils genau dieser Periodenlänge des Musters entsprechen. Aus dem summierten Ionenstromsignal läßt sich das Spektrum mit wesentlich verbesserter Genauigkeit der Massen- und Intensitätsbestimmung decodieren.

Es ist ein weiterer Grundgedanke der Erfindung, bei der Decodierung auch die Diffusionsverbreiterung zu berücksichtigen, und durch Entfaltung mit einer Gaußschen Glockenkurve zu einer höheren Auflösung des Mobilitätsspektrums zu gelangen. Die beiden mathematischen Entfaltungen, diejenige mit dem eingprägten Schaltmuster, und die mit der Diffusionsverbreiterung, können in einen einzigen Entfaltungsschritt zusammengefaßt werden.

Beschreibung der Bilder

Fig. 1 zeigt ein Mobilitätsspektrometer, wie es kommerziell erhältlich ist und ohne Änderungen für diese Erfindung benutzt werden kann. Luft mit geringen Wasserspuren und ebenfalls darin enthaltenen Untersuchungssubstanzen (beispielsweise Schadstoffe in der Luft) treten mit dem Luftstrom (1) in das Ionenquellengehäuse (2) ein. Einige Luftmoleküle werden durch die Elektronen des Betastrahlers (3), der beispielsweise aus Ni^{63} besteht, ionisiert und reagieren sofort in komplexer Weise mit Wassermolekülen unter Bildung von Komplexionen $(H_2O)_n-OH_3^+$. Diese dienen als Reaktantgasen für die Ionisierung der Schadstoffe. Die Ionen in der Ionenquelle (2) driften auf das Schaltgitter (4) zu und werden hier im zeitlichen Muster der Schaltintervalle durchgelassen. Die Driftstrecke (8) ist aus Elektroden (7) aufgebaut, die durch Isolatoren (5) voneinander getrennt sind. Sie werden über einen Spannungsteiler, der aus einzelnen Widerständen (6) besteht, mit Potentialen versorgt, die in der Driftstrecke (8) ein einigermaßen gleichmäßiges elektrisches Feld erzeugen. Die Ionen driften, gezogen von diesem Feld, durch die Driftstrecke (8) zum Faraday-Auffänger (9), wo der Zeitverlauf des Ionenstroms gemessen wird.

Die Ionenquelle, die hier mit einem Betastrahler ar-

beitet, kann auch mit Corona-Entladungen oder UV-Lampen betrieben werden.

In Fig. 2 ist das Verfahren dieser Erfindung anhand der fünf Kurvenzüge A — E erläutert. Kurvenzug A zeigt ein Ionenmobilitätsspektrum, wie es durch ein kurzes Durchlaßintervall von etwa 200 Mikrosekunden erhalten wird. Der Kurvenzug ist etwa 30 Millisekunden lang. Er zeigt insgesamt sechs Glockenkurven, die sich aber zum Teil stark überlappen. Die erste Glockenkurve enthält im allgemeinen die Reste an unverbrauchten Wasserkomplex-Ionen, die als Reaktantgas fungieren. Die Untersuchungssubstanzen zeigen meist je zwei Glockenkurven in verschiedenen Intensitäten, einmal das monomere Molekül-Ion, zum anderen das Dimer-Ion. Es sind hier die Glockenkurven von zwei Substanzen dargestellt. Die Glockenkurven entstehen durch die Diffusionsverbreiterung.

Kurvenzug B zeigt das Schaltmuster. Der Durchlaß ist geöffnet, wenn die Schaltmusterkurve ungleich Null ist.

Kurvenzug C zeigt das Ionenstromsignal, das aus der Überlagerung des Schaltmusters mit dem Mobilitätsspektrum entsteht. Dieser Kurvenzug ist gegenüber den anderen in der zeitlichen Länge um einen Faktor 2 gerafft, die Achse stellt also etwa 60 Millisekunden dar. Dieses Signal muß decodiert werden.

Kurvenzug D zeigt eine mathematisch erzeugte Faltung des Schaltmusters mit einer angenommenen Gaußkurve für die Diffusionsverbreiterung. Die Diffusionsverbreiterung ist nur zu 80% der gemessenen Verbreiterung angerechnet worden, da sonst keine gute Entfaltung möglich ist. Diese Kurve wird für die Entfaltung des Ionenstromsignals aus Kurvenzug C verwendet. Kurvenzug E gibt das Ergebnis der Entfaltung der Kurve C mit der "Gerädefunktion" D wieder. Man sieht, daß die Kurve E das Mobilitätsspektrum mit deutlich verbesserter Auflösung wiedergibt. Die Entfaltung wurde durch komplexe Division der Fourier-transformierten Kurve C durch die Fourier-transformierte Kurve D mit anschließender Rücktransformation gewonnen. Die Kurve E erscheint gegenüber dem Spektrum A etwas verschoben, was durch Faltung der Schaltkurve mit der Diffusionsverbreiterung herrührt.

Besonders günstige Ausführungsformen

Alle Ausführungsformen des Verfahrens kann in der Apparatur nach Fig. 1 ablaufen, die auch für die normale Aufnahmetechnik von Mobilitätsspektren verwendet wird. Die Untersuchungssubstanzen, meistens Schadstoffe in Luft, treten mit einem leicht feuchten Luftstrom (1) in das Gehäuse (2) der Ionenquelle ein. Die durch einen Betastrahler (3), beispielsweise Ni^{63} , erzeugten Stickstoff- und Sauerstoff-Ionen reagieren in komplexen Reaktionen zunächst mit Wassermolekülen unter Bildung der Reaktantgas-Ionen. Diese reagieren mit den Schadstoffmolekülen. Die Ionen der Schadstoffe und die übrigbleibenden Reaktantgas-Ionen werden durch einen leichten Gasstrom dem Schaltgitter (4) zugeführt. Der so erzeugte langsame Ionenfluß hat in der Praxis einen Durchmesser von etwa 5 Millimeter. Dieser breite Ionenfluß passiert sodann die Schalteinheit (4), die den Ionenfluß entweder durchläßt oder sperrt.

Die Schalteinheit (4) besteht aus einem sehr transparenten Gitter aus eng benachbarten Poldrähnen, die alternierend auf verschiedenes Potential gelegt werden können. Dadurch werden die Ionen den Drähnen zugeführt und dort entladen. Der Ionenstrom ist dadurch

gesperrt, und bei der Sperrung werden die Ionen vernichtet. Wird das zeitlich konstante, aber räumlich alternierende Potential entfernt, so ist das Gitter (4) auf Durchlaß geschaltet, die Ionen treten in die Driftstrecke (8) ein und werden durch das elektrische Feld durch die Driftstrecke gezogen. Das elektrische Ziehfeld wird durch die Elektroden (7) erzeugt, die durch eine Kette aus Widerständen (6) mit entsprechenden Potentialen versorgt werden. Die Elektroden (7) sind durch Keramikisolatoren (5) getrennt in der Driftstrecke (8) herrscht meist ein leichter, entgegengerichteter Gasstrom, dessen Geschwindigkeit jedoch im Vergleich zur Driftgeschwindigkeit so klein ist, daß er keine Rolle spielt. Der Gasstrom und seine Erzeugung sind hier nicht gezeigt.

Die in die Driftstrecke (8) hineingelassenen Ionen driften dann mit ihrer jeweils charakteristischen Geschwindigkeit durch das etwa 10 Zentimeter lange Driftrohr auf den Ionen-detektor (9) zu, wo sie als Ionenströme gemessen werden. Der Detektor (9) ist als einfache Auffängerplatte konstruiert, um keine zusätzliche Zeitverschmierung einzuprägen, und wirkt als ein sehr einfach gebauter Faraday-Auffänger. Der zeitliche Verlauf der Ionenströme wird im Folgenden als "Ionenstromsignal" bezeichnet. Wenn viele verschiedene Ionensorten anwesend sind, verwischen sich die eingepprägten Strompausen im Ionenfluß schnell, da die Ionen verschiedener Massen verschieden schnell driften. Die Ionenströme, die am Detektor (9) ankommen, werden verstärkt, digitalisiert, und als digitalisierte Ionenstromsignale in bekannter Weise als aufeinanderfolgende Reihe von Werten elektronisch gespeichert.

Im Normalbetrieb eines Ionenmobilitätsspektrometers werden die Ionen mit dem Schaltgitter (4) nur für eine sehr kurze Zeitdauer von etwa 100 bis 300 Mikrosekunden durchgelassen, und am Detektor (9) wird direkt das fertige Mobilitätsspektrum gemessen. In Fig. 2 ist im Kurvenzug A ein solches Mobilitätsspektrum gezeigt. Das Signal besteht aus verschiedenen Ionensorten, deren Glockenkurven sich aber zum Teil erheblich überlagern. Die langsamsten Ionen des Gemisches geben die Zeit an, die mindestens zur vollen Spektrennahme erforderlich ist. Diese Zeit werde im Folgenden mit "Spektrenperiode" bezeichnet.

Im Betrieb nach dieser Erfindung wird das Schaltgitter nach einem Schaltmuster betrieben, das in Kurvenzug B gezeigt ist. Die Ionen werden durchgelassen, wenn der Kurvenzug B ungleich Null ist. Der Kurvenzug C zeigt das Ionenstromsignal, das bei diesem erfindungsgemäßen Betrieb am Detektor (9) ankommt, wenn die gleiche Ionenmischung verwendet wird wie in Spektrum A.

Gäbe es in der Spektrenperiode nur eine Umschaltung, so würden die Ionenströme an der Vorderkante des durchlassenden Schaltintervalls summierend integriert, und an der Rückseite subtrahierend. Das Spektrum könnte dann relativ einfach durch Differentiation gewonnen werden. Dabei gäbe es eine relativ präzise Messung der Intensität, aber eine relativ unpräzise Messung der Mobilität, da die Mobilität über die Umschaltkante gemessen wird und diese nur zweimal auftaucht.

Schaltet man in der Spektrenperiode mehrmals um, wie in Kurvenzug B der Figur gezeigt, so wird das Ionenstromsignal sehr viel komplizierter, aber die Bestimmung der Mobilitäten sehr viel genauer. Dieses kompliziertere Ionenstromsignal ist im Kurvenzug C der Fig. 2 gezeigt. Es kann das Ionenstromsignal C allerdings nur dann eindeutig decodiert werden, wenn die Umschaltungen nicht zeitlich gleichmäßig erfolgen, sondern

durch unregelmäßige Intervall-Längen ein für die Spektrenperiode eindeutiges und charakteristisches Muster ergeben, wie es in Kurvenzug B dargestellt ist.

Das Spektrum kann im einfachsten Fall aus der Kurve C durch eine Kreuzkorrelation mit dem Muster B erhalten werden, jedenfalls so lange, wie die Verschleifungen der Umschaltkanten und die Diffusionsverbreiterung nicht eine überragende Rolle spielen.

Wird häufig umgeschaltet, so kann das Spektrum besser durch eine mathematische Entfaltung der Kurve C erhalten werden, die sich entweder der Hadamard-, der Fourier-, der Laplace- oder der z-Transformationen bedienen kann. Dabei ist es sogar möglich, die Diffusionsverbreiterung zu berücksichtigen und als "Gerätefunktion" ebenfalls teilweise zu eliminieren. Dadurch kann man Auflösungsvermögen für die Mobilitätsmessung erreichen, die weit besser sind als mit der normalen Methode zur Mobilitätsmessung.

Die Gerätefunktion D wurde zu diesem Zweck als Faltung der Schaltfunktion B mit einer Gaußförmigen Diffusionsverbreiterung berechnet. Dabei wurde nicht die volle Breite der gemessenen Diffusions-Glockenkurve benutzt, sondern nur etwa 80%, weil nur dann eine gute Entfaltung möglich ist. Diese "Gerätefunktion" ist in Kurvenzug D der Fig. 2 gezeigt. Eine anschließende mathematische Entfaltung des Ionenstromsignals C mit der Gerätefunktion D ergibt das Mobilitätsspektrum E, das gegenüber der gewöhnlichen Aufnahmemethode deutlich sichtbar in seiner Auflösung verbessert ist.

Die Entfaltung wurde in diesem Fall in an sich bekannter Weise über Fourier-Transformationen vorgenommen. Dazu wurden sowohl der Ionenstromverlauf C und die Gerätekurve D zunächst einer Fourier-Transformation unterworfen. Die erhaltenen Funktionen wurden punktweise komplex dividiert, und die erhaltene Quotientenkurve wurde in das Mobilitätsspektrum E zurücktransformiert.

Das Signal des Ionenstroms kann aber sehr veräuscht sein. Man erreicht dann eine deutliche Verbesserung, wenn man den Ionenstromverlauf über die Zeitdauer einer Spektrennahme hinweg vielfach zyklisch aufaddiert. Dazu ist es erforderlich, das zeitliche Muster des Schaltens über die Zeitperiode der Spektrennahme hinweg genau zu wiederholen.

Zu diesem Zweck ist es günstig, das Schaltmuster digital zu speichern und damit die elektronische Spannungsversorgung des Ionenstrahlschalters zu steuern. Ein Quarzoszillator gibt dabei den Grundtakt der Steuerung. Mit demselben Quarzoszillator wird auch der Takt der Digitalisierungen des Meßsystems und der Takt der Speicherung gesteuert. Ist die erste Periode der Ionenstrommessung vorüber, so beginnt die Ausgabe des Schaltmusters genau von vorn, und die Meßwerte der zweiten Periode werden zu den gespeicherten Meßwerten der ersten Periode hinzuaddiert. Die Meßwerte der weiteren Perioden werden wiederum addiert. Auf diese Weise erhält man ein Signal, das sehr viel weniger verrauscht ist und bei der Entfaltung exzellente Ergebnisse liefert.

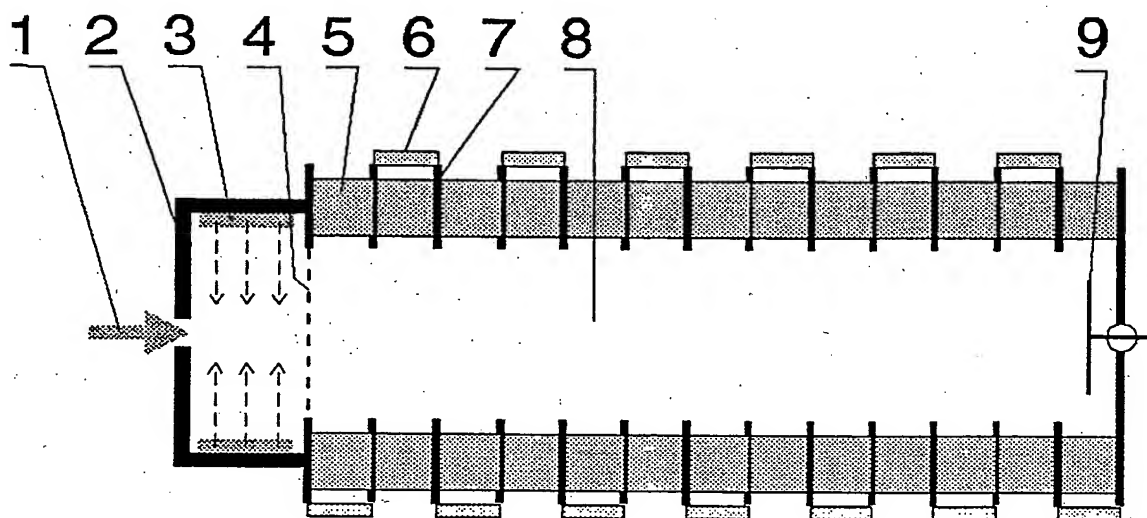
Macht man alle 80 Mikrosekunden eine Messung, so erhält man bei 40,96 Millisekunden Periodendauer gerade 512 Meßwerte. Diese Anzahl ist besonders günstig für schnelle Hadamard-Transformationen (FHT) oder schnelle Fourier-Transformationen (FFT).

Werden die Meßwerte in je 4 Byte Länge abgespeichert, so läßt sich eine Messung in nur 2 Kilobyte Speicher unterbringen. Da für diese Berechnungen vier Speicher der doppelten Länge erforderlich sind, lassen

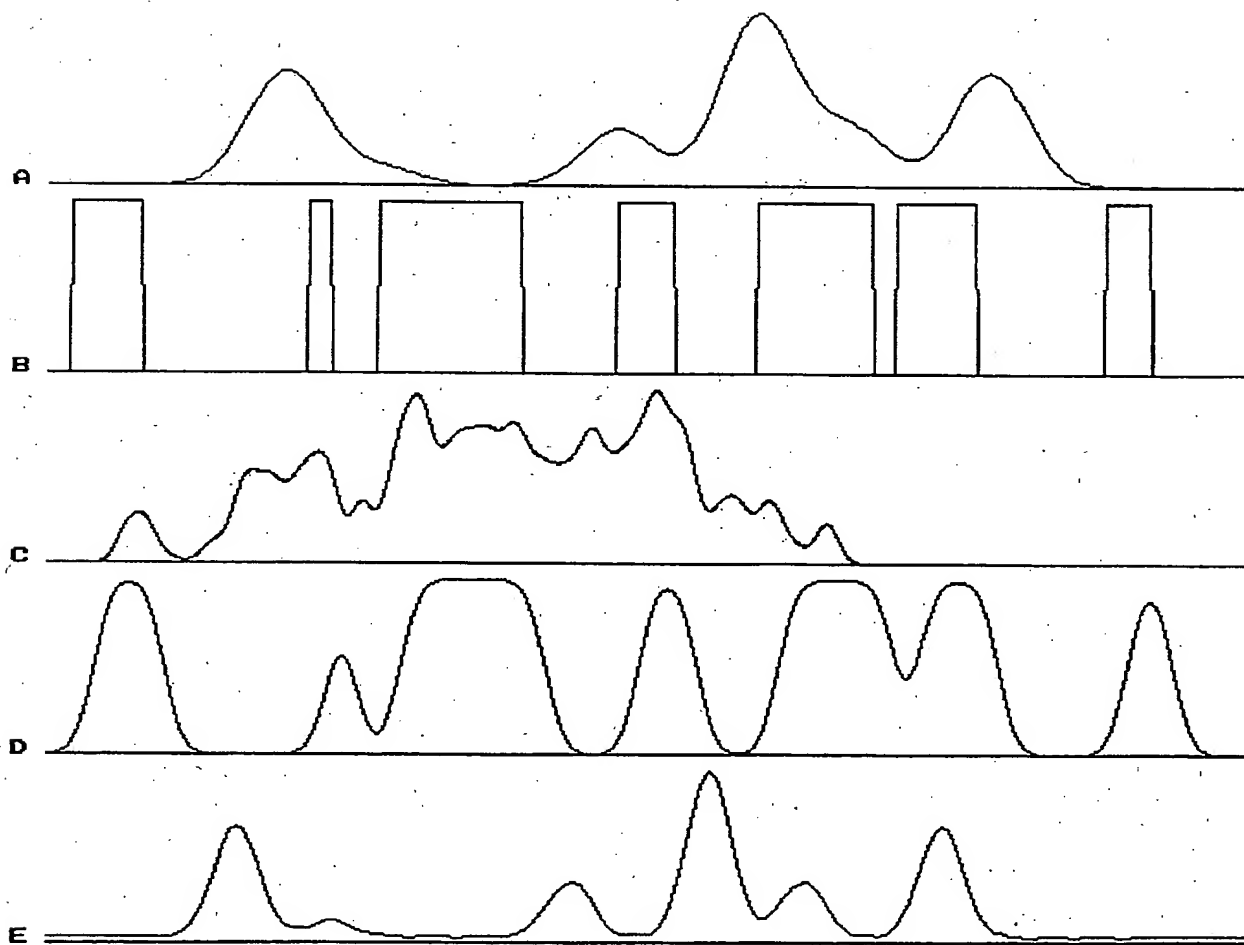
sich die Spektren in nur 32 Kilobyte Datenspeicher berechnen. Etwas zusätzlicher Speicher ist für Substanzbibliotheken und Substanzidentifizierung notwendig. Die Programme können in einem Festspeicher vorhanden sein. Es werden damit nur ein Speicherbaustein mit 64 Kilobyte für den Arbeitsspeicher, und ein etwa ebenso großer Festspeicher als Programmspeicher benötigt. Diese Werte sind bedeutungsvoll, da Ionenmobilitätsspektrometer dieser Art im wesentlichen als portable Geräte von maximal 1 bis 2 Kilogramm Gewicht aus Batterien gespeist betrieben werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Messung des Mobilitätsspektrums von Ionen in einem Ionenmobilitätsspektrometer, mit einer Ionendriftstrecke, in der ein elektrisches Feld herrscht, einem Ionendetektor zur Messung des Ionenstroms am Ende der Ionendriftstrecke, und einem Schaltelement für den Ionendurchlaß am Eingang der Ionendriftstrecke, dadurch gekennzeichnet,
 - (a) daß der Eintritt der Ionen in die Driftstrecke durch das Schaltelement einem zeitlichen Codierungsmuster folgt, mit einer Folge von Durchlaß- und Sperrzeiten unregelmäßiger Länge, wobei die Summe der Durchlaßzeiten etwa 50% der Gesamtzeit ausmacht, und
 - (b) daß das Mobilitätsspektrum über mathematische Entfaltungs-Verfahren aus dem am Detektor gemessenen Zeitverlauf des Ionenstrom erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfaltung unter Benutzung des zeitlichen Codierungsmusters erfolgt
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchlaß- und Sperrzeiten kurz sind gegenüber der Driftzeit der langsamsten Ionen.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
 - (a) daß das Codierungsmuster eine Periodizität besitzt, wobei die Periodendauer länger ist als die Driftzeit der langsamsten Ionen,
 - (b) daß der Zeitverlauf des Ionenstroms in aufeinanderfolgenden Perioden des Schaltens mit dem Codierungsmusters zyklisch aufaddiert wird, und
 - (c) daß das Mobilitätsspektrum durch mathematische Entfaltung aus der Summe der Zeitverläufe berechnet wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfaltung über Hadamard-Transformationen vorgenommen wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfaltung über Fourier-Transformationen vorgenommen wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfaltung auch einen Teil der Diffusionsverbreiterung berücksichtigt.



Figur 1



Figur 2



19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 196 50 397 A 1

51 Int. Cl.⁶:
G 01 N 33/28
G 01 N 21/35

21 Aktenzeichen: 196 50 397.3
22 Anmeldetag: 5. 12. 96
43 Offenlegungstag: 10. 6. 98

DE 196 50 397 A 1

71 Anmelder:
Hoffmann, Jörg, Prof. Dr.-Ing., 49205 Hasbergen,
DE

72 Erfinder:
gleich Anmelder

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

US 50 49 742
US 46 49 711
EP 06 75 359 A1
JP 08-2 26 896 A
JP 07-0 12 723 A

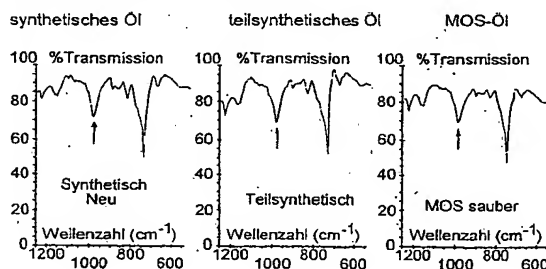
VERHAR, M., HUBER, A.: Bestimmung einer
Alterungszahl an kleinsten Schierölmengen
mit IR-Spektroskopie. In: Feinwerktechnik &
Messtechnik 87, 1979, 5, S.238-241;
JP 5-215675 A., In: Patents Abstracts of Japan,
P-1653, Dec. 3, 1993, Vol. 17, No. 654;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

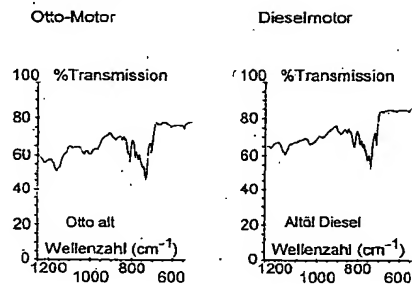
54 Ermittlung des Verschleißgrades von Öl unter Nutzung der Absorption von Infrarotstrahlung im Bereich um
10,3 µm Wellenlänge

57 Gegenstand der Erfindung ist die Ermittlung des Verschleißgrades von Öl, insbesondere von Motorenöl, auf der Basis eines prinzipiell on-line-fähigen Verfahrens, welches den direkten Nachweis des Abbaus bestimmter Bestandteile des Öls bei einfacher Handhabung ermöglicht. Erfindungsgemäß wird die im Verlaufe der Nutzung des Öls abnehmende Absorption von Infrarotstrahlung im Bereich um 10,3 µm zum Zwecke der Ermittlung des Verschleißgrades bestimmt. Um unabhängig von der Grundabsorption zu sein, kann die Bestimmung der Absorption im Bereich um 10,3 µm im Vergleich zu einer anderen geeigneten Wellenlänge, z. B. im Bereich um 9,7 µm, erfolgen.

Spektren ungebrauchter Motorenöle:



Spektren gebrauchter Motorenöle:



DE 196 50 397 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Möglichkeit, den Verschleißgrad von Öl, insbesondere von Motorenöl zu bestimmen, indem die im Verlaufe der Nutzung abnehmende Absorption von Infrarotstrahlung im Bereich um 10,3 µm z. B. im Vergleich zur Absorption im Bereich um 9,7 µm genutzt wird.

Bei bekannten Lösungen zur Ermittlung des Verschleißgrades von Motorenöl wird u. a. auf die folgenden Parameter und die genannten Vorschriften zu deren Bestimmung zurückgegriffen:

Parameter	Vorschrift zur Bestimmung
TBN (Gesamtbasenzahl)	ISO 3771 (DIN EN 55)
ZS (Zentrifugenschlammgehalt)	DIN 51 588
H ₂ O	-
T _F (Flammpunkt)	DIN 51 376
V ₅₀ (Viskosität)	DIN 53 211.

Einige der Parameter sagen zwar etwas über den momentanen Zustand des Öls aus, sind aber nicht geeignet, den bleibenden Verschleißgrad zu bestimmen (z. B. den Wassergehalt). Die oben genannten Vorschriften zur Bestimmung der Gesamtbasenzahl TBN und des Schlammgehaltes beschreiben manuell-experimentelle Vorgehensweisen. So wird der Schlammgehalt z. B. durch Auszentrifugieren bestimmt, die Gesamtbasenzahl über die Menge zugesetzter Säuren, die zur Neutralisierung benötigt werden.

Es wird prognostiziert, daß die Bestimmung der Gesamtbasenzahl TBN zukünftig eines der wichtigsten Kriterien zur Bestimmung des Verschleißgrades von Motorenöl sein wird. Die dem Öl beigesetzten Basen haben die Aufgabe, die im Laufe der Nutzung im Öl entstehenden Säuren zu neutralisieren. Eine Erschöpfung der Basen, zusammengefaßt in der Gesamtbasenzahl TBN, ist ein entscheidendes Alterskriterium, da das nunmehr zunehmend saure Öl sich immer aggressiver auf die metallischen Bauelemente des Motors auswirkt.

Weiterhin ist aus der Literatur [Verhar, M.; Huber, A.: Bestimmung einer Alterungszahl an kleinsten Schmierölmengen mit IR-Spektroskopie. Feinwerktechnik & Meßtechnik 87 (1979) 5] eine Möglichkeit bekannt, die Alterung bzw. den Verschleißgrad von Öl und Schmierstoffen auf Grund des Nachweises entstehender Alterungsprodukte (Fettsäuren, Lactone, Ester usw.) zu bestimmen. Der Nachweis wird über die zunehmende Absorption bei den Wellenlängen (xxxµm, xxxµm und xxxµm) erbracht. Hier wird das Entstehen von Alterungsprodukten, nicht aber der Abbau von notwendigen im Neu-Öl enthaltenen Bestandteilen betrachtet.

Die bekannten Lösungen zur Ermittlung des Verschleißgrades von Motorenöl haben entweder den Nachteil einer experimentell-manuellen Vorgehensweise mit der Folge entsprechender Fehler, oder sie weisen lediglich die Entstehung von unschädlichen Alterungsprodukten nach, nicht aber den Abbau von notwendigen im Neu-Öl enthaltenen Bestandteilen.

Gegenstand der Erfindung ist die Ermittlung des Verschleißgrades von Öl auf der Basis eines prinzipiell on-line-fähigen Verfahrens, welches den direkten Nachweis des Abbaus notwendiger im Neu-Öl enthaltener Bestandteile bei einfacher Handhabung ermöglicht.

Nach der Erfindung wird die im Verlaufe der Nutzung abnehmende Absorption bzw. die zunehmende Transmission von Infrarotstrahlung im Bereich um 10,3 µm zum Zwecke der Ermittlung des Verschleißgrades von Öl, insbesondere von Motorenöl bestimmt. Um unabhängig von der Grundtransmission zu sein, kann die Bestimmung der Absorption im Bereich um 10,3 µm im Vergleich zu einer anderen geeigneten Wellenlänge, z. B. im Bereich um 9,7 µm erfolgen.

Patentansprüche

1. Ermittlung des Verschleißgrades von Öl mit Hilfe der Absorption von Infrarotstrahlung **dadurch gekennzeichnet**, daß die sich im Verlaufe der Nutzung verändernde Absorption bzw. Transmission von Infrarotstrahlung im Bereich um 10,3 µm Wellenlänge zum Zwecke der Bestimmung des Verschleißgrades von Öl bestimmt wird.
2. Erfindung gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Bestimmung Absorption im Bereich um 10,3 µm im Vergleich zu einer anderen geeigneten Wellenlänge, z. B. im Bereich um 9,7 µm erfolgt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

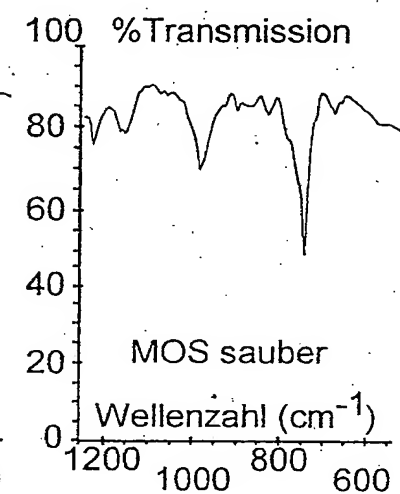
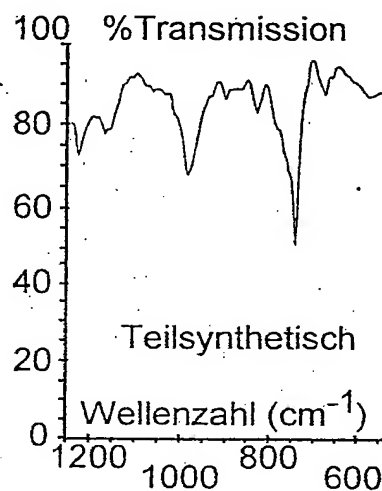
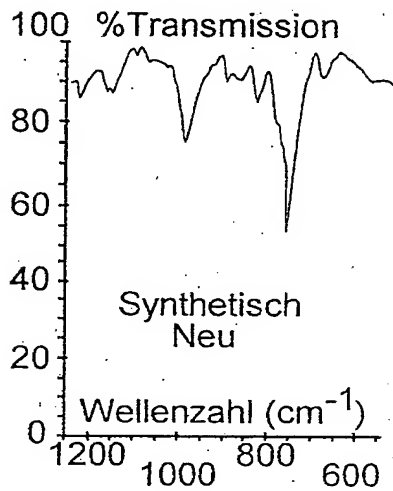
- Leerseite -

Spektren ungebrauchter Motorenöle:

synthetisches Öl

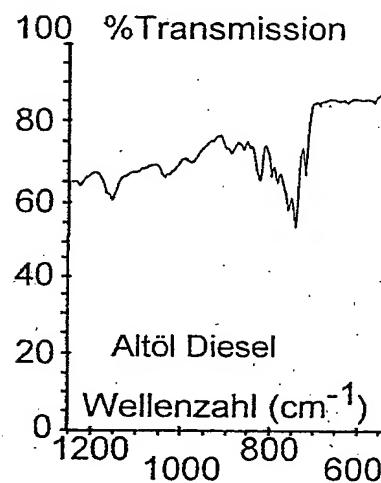
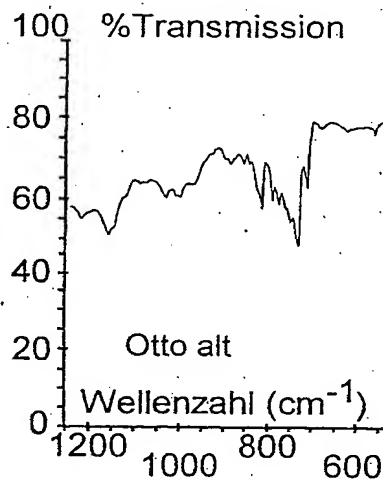
teilsynthetisches Öl

MOS-Öl

Spektren gebrauchter Motorenöle:

Otto-Motor

Dieselmotor



ENDEBLATT

DRUCKAUFTRAGS-ID: 1319

Benutzer: fetuerk
Drucker: gdHO7320
Job Beginn: 11.06.2003 16:19
Job Ende: 11.06.2003 16:19

